云 南 植 物 研 究 2005，27 (5)：565～571
Acta Botanica Yunnanica

金叶子的化学成分

李蓉涛[1,3]，李晋玉[2]，王京昆[2]，朱兆云[2]，孙汉董[1]
(1 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源可持续利用国家重点实验室，云南 昆明 650204；
2 云南省药物研究所，云南 昆明 650111；3 昆明理工大学，云南 昆明 650093)

摘要：从金叶子 (*Craibiodendron yunnanense* W. W. Smith) 叶部分的 70%丙酮提取液中共分离得 15 个化合物，分别鉴定为：asebotoxin-Ⅲ (1)，grayanotoxin-XVⅢ (2)，leucothol A (3)，proA-4 (4)，槲皮素-3-O-β-半乳吡喃糖苷 (5)，槲皮素-3-O-α-阿拉伯呋喃糖苷 (6)，槲皮素-3-O-α-鼠李吡喃糖苷 (7)，山奈酚-3-O-α-鼠李吡喃糖苷 (8)，2，4-bis (4-hydroxyphengl)-1，3-cyclobutane dicarboxglic aicd (9)，(*Z*)-对羟基桂皮酸 (10)，(*E*)-对羟基桂皮酸 (11)，香草酸 (12)，2α，3β-dihydroxyurs-5，12-dien-28-oic acid (13)，2α，3β，23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid (14) 和 β-谷甾醇 (15)。化合物 1～4，8～14 为首次从该种植物中得到。其中木藜芦烷类二萜 asebotoxin-Ⅲ (1) 为主成分之一，我们推测化合物 1 和其余两个木藜芦烷类二萜 grayanotoxin-XVIII (2)，leucothol A (3) 为金叶子的活性成分，可能与该植物具有活络止痛的药效有密切的关系。

关键词：金叶子；杜鹃花科；化学成分；木藜芦烷类二萜
中图分类号：Q 946 **文献标识码**：A **文章编号**：0253-2700 (2005) 05-0565-07

Chemical Constituents from *Craibiodendron yunnanense*

LI Rong-Tao[1,3]，LI Jin-Yu[2]，WANG Jin-Kun[2]，ZHU Zhao-Yun[2]，SUN Han-Dong[1*]
(1 *State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204，China；2 *Yunnan Institute of Materia Medica*，Kunming 650111，China；3 *Kunming University of Science and Technology*，Kunming 650093，China)

Abstract：Investigation of the chemical constituents of the leaves of *Craibiodendron yunnanense* obtained the isolation of fifteen compounds. Their structures were elucidated as asebotoxin-Ⅲ (1)，grayanotoxin-XVⅢ (2)，leucothol A (3)，proA-4 (4)，quercetin-3-O-β-galactoside (5)，quercetin-3-O-α-arabinofuranoside (6)，quercetin-3-O-α-rhamnopyranoside (7)，trihydroxyflavone-3-O-α-rhamnopyranoside (8)，2，4-bis (4-hydroxyphengl)-1，3-cyclobutane dicarboxglic aicd (9)，(*Z*)-p-hydroxy cinamic acid (10)，(*E*)-p-hydroxy cinamic acid (11)，vanillic acid (12)，2α，3β-dihydroxyurs-5，12-dien-28-oic acid (13)，2α，3β，23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid (14)，and β-stiosterol (15). Compounds 1-4，and 8-14 were isolated from the titled plant for the first time. In addition，compounds 1-3 may have

---

通讯联系人 To whom correspondence should be addressed. Tel：86-871-5223251. Fax：86-871-5216343. E-mail：hdsun@mail.kib.ac.cn
收稿日期：2005-04-07，2005-05-11 接受发表
作者简介：李蓉涛 (1971-) 女，博士，主要从事植物化学研究。

closed relationships with the effects of analgesic .

Key words: *Craibiodendron yunnanense*; Ericaceae; Chemical constituent; Grayanotoxins

杜鹃花科植物金叶子 (*Craibiodendron yunnanense* W . W . Smith) 为常绿小乔木。除滇东北外，全省各地均有分布，常生于海拔 1 600～3 200 m 的干燥向阳处。金叶子涩，微辛，性温，有剧毒。有发表温经，活络止痛之功效。可用于治疗跌打损伤，风湿麻木，外感风寒，也可治骨折，瘫痪和胃痛。金叶子有大毒，人食叶七片，即发生呕吐，头昏，嘴舌发麻，重者可昏迷数天才恢复正常，有“半天昏”之称。金叶子常以叶入药，叶水煎剂内服后，会出现视力模糊，呕吐，手脚麻木，神智昏迷，酒精浸提液内服可导致四肢无力和昏睡。小鼠腹腔注射 0.05～1.0 g kg 金叶子叶的水煎剂，可出现腹部收缩，弓背，仰头，活动减少，甚至惊厥死亡。根有显著降低肾上腺内维生素 C 的作用，全株有麻醉作用 (郭晓庄，1988；云南省药物所，1990；陈冀胜，1987；江苏新医学院，1985)。

许宝安等 (1996) 从金叶子中分离得到了 6 个化合物，分别为 11α-羟基-α-香树素，槲皮素-3-O-α-阿拉伯呋喃糖苷，槲皮素-3-O-α-半乳吡喃糖苷，槲皮素-3-O-α-鼠李吡喃糖苷，槲皮素和 β-谷甾醇。王涛等 (1997) 从金叶子叶中分离得到了一个新化合物——槲皮素-3-木糖 (β-D) 鼠李糖 (α-L) 苷，命名为金叶子苷 A。

为了进一步了解金叶子叶的化学成分及生物活性，为其作为治疗风湿关节痛和跌打损伤的药物提供科学的化学依据，我们对云南省药物所开发的有消肿镇痛、活血化淤之功效的复方药，其重要成分之一的原料药金叶子叶的化学成分进行了研究。

从金叶子叶的 70% 丙酮提取液中分离鉴定了 15 个化合物，包括 3 个木藜芦烷和木藜芦酚类二萜，5 个黄酮，3 个酚性成分，2 个乌索酸型三萜和 1 个对称的二聚苯丙素类化合物，其结构分别为：asebotoxin-III 1 (Ohta and Hikino，1979)，grayanotoxin-XVIII 2 (Sakakibara 等，1979)，leucothol A 3 (Sakakibara 等，1981)，proA-4 4 (Balde 等，1991)，槲皮素-3-O-β-半乳吡喃糖苷 (quercetin-3-O-β-galactoside) 5 (许宝安等，1996)，槲皮素-3-O-α-阿拉伯呋喃糖苷 (quercetin-3-O-α-arabino-furanoside) 6 (许宝安等，1996)，槲皮素-3-O-α-鼠李吡喃糖苷 (quercetin-3-O-α-rhamnopyranoside) 7 (许宝安等，1996)，山奈酚-3-O-α-鼠李吡喃糖苷 (trihydroxyflavone-3-O-α-rhamnopyranoside) 8 (Markham 等，1978)，2，4-bis (4-hydroxyphengl)-1，3-cyclobutane dicarboxglic aicd 9 (Koshino 等，1988)，(*Z*)-对羟基桂皮酸 ((*Z*)-p-hydroxy cinamic acid) 10 (纳智，2001)，(*E*)-对羟基桂皮酸 ((*E*)-p-hydroxy cinamic acid) 11 (邓旭明，2002)，香草酸 (vanillic acid) 12 (Scott，1972)，2α，3β-dihydroxyurs-5，12-dien-28-oic acid 13 (Mahato and Kundu，1994)，2α，3β，23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid 14 (Numata 等，1990) 和 β-谷甾醇 (β-stiosterol) 15 (图 1)。化合物 1～4，8～14 为首次从该种植物中得到。

此外，为了快速有效地对金叶子的化学成分进行检测，为制定药材的质量标准提供依据，我们对金叶子 70% 丙酮提取物的乙酸乙酯部分进行 HPLC 分析，并与纯化合物的 HPLC 图谱进行对照，确定其主要成分有 4 个，分别为槲皮素-3-O-β-半乳吡喃糖苷 (5，t_R = 30.8 min)，槲皮素-3-O-α-鼠李吡喃糖苷 (7，t_R = 32.7 min)，(*Z*)-对羟基桂皮酸 (10，t_R = 25.9 min) 和 asebotoxin-III (1，t_R = 36.7 min)。

杜鹃花科植物富含木藜芦烷和木藜芦酚类二萜化合物。这类化合物为心脏 - 神经系统

毒素类化合物，直接作用于心脏，既能增加心肌的收缩力，也能使心脏产生快速心率失常以至抑制心脏跳动而引起死亡。同时也是一类影响运动系统的高强度肌梭兴奋剂，可使中毒动物出现颈后倾，脊椎运动失调和惊厥等特殊体态。这类毒素已作为神经药理学研究的探针而受到重视 (郭晓庄，1988；陈冀胜，1987)。我们在本次实验中分离得到了 3 个木藜芦烷和木藜芦酚类化合物，其中 asebotoxin-III (1) 含量较高，为主成分之一。我们推测 asebotoxin-III 和其余两个二萜类化合物为金叶子的活性成分，可能与该植物具有活络止痛的药效有密切的关系。

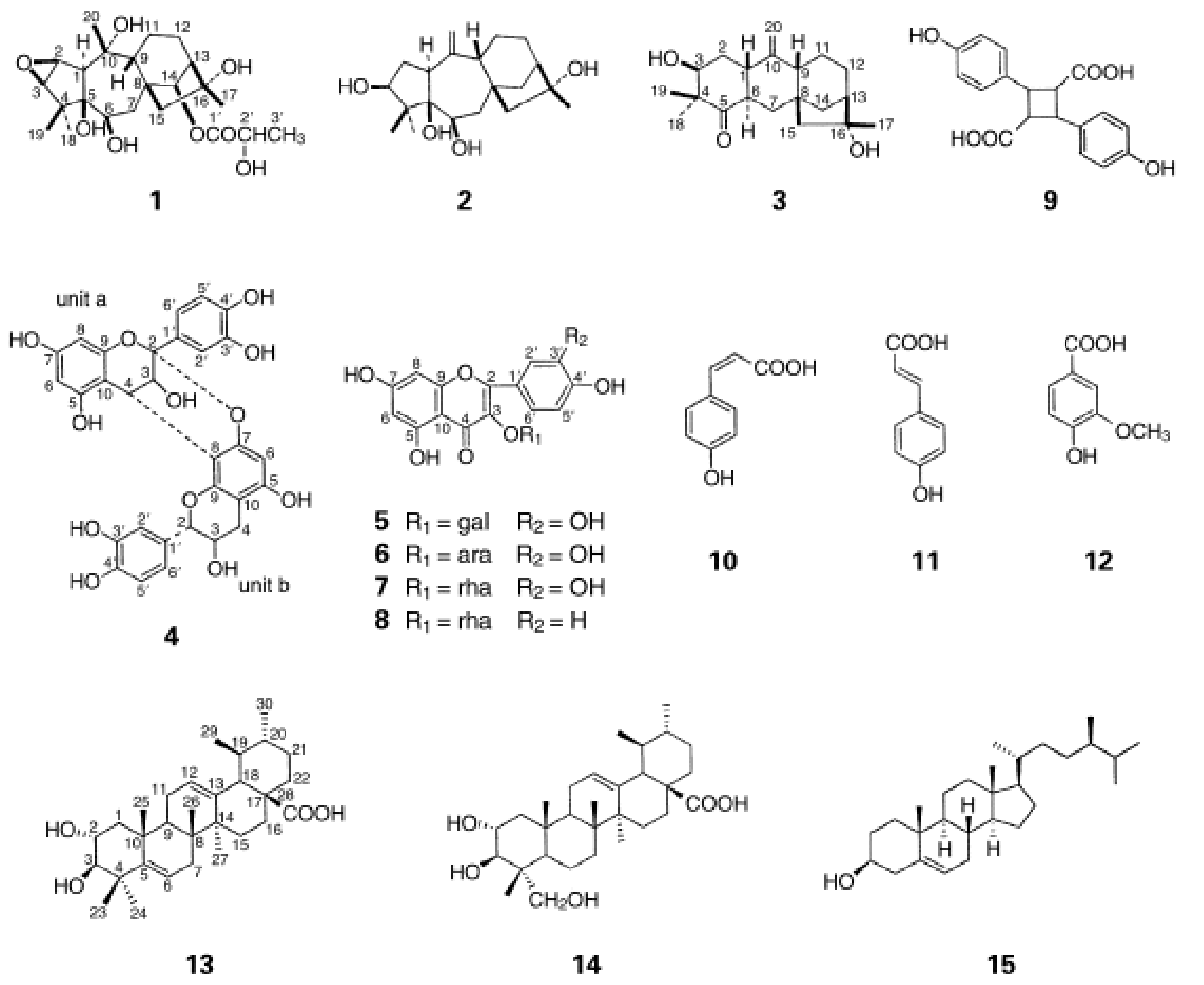

图 1　金叶子叶中分离得到的化合物

Fig . 1　Compounds isolated from *Craibiodendron yunnanense*

1　实验部分

1.1　实验仪器与材料

MS 在 VG AUTO spec-3000 质谱仪上测定，NMR 在 Bruker AM-400 及 DRX-500 核磁共振仪上测定，TMS 作为内标。HPLC 分析仪器为 HP 1100 型高效液相色谱仪，色谱柱为 Agilent 公司的 ZORBAX SB-C18 反相柱。拌样用硅胶 (80～100 目)，层析用硅胶 (200～300 目) 或硅胶 H (10～40 μm) 及薄层层析用硅胶板均为青岛海洋化工厂生产；MCI 填充材料为 MCI-gel CHP-20P，大孔吸附树脂为天津化工厂生产的 D101 聚苯乙烯型大孔吸附树脂；显色剂为 10% H_2SO_4 乙醇液，喷洒后适当加热。

1.2 **植物来源**

金叶子叶于 2003 年 10 月购于云南省宜良县，云南省药物研究所生药室鉴定。

1.3 **提取和分离**

干燥金叶子叶 (7 kg) 粉碎，粗粉用 70%丙酮 水室温浸泡 3 次 (每次 30 升左右)，合并提取液，回收至无丙酮后，浓缩成小体积。静置过夜，得沉淀部分 230 g (样品 A)。上清液用乙酸乙酯萃取 3 次，回收溶剂后，得乙酸乙酯部分 230 g，将其过 MCI 柱，90%甲醇 水和甲醇洗脱。甲醇水洗脱液回收至无甲醇后过大孔树脂，分别用水和乙醇洗脱。乙醇洗脱部分减压浓缩后得样品 179 g (样品 B)。

样品 A (230 g)，350 g 粗硅胶拌样后，1.5 kg 硅胶进行硅胶柱层析，石油醚∶丙酮 (1∶0→8∶2) 梯度洗脱，TLC 检测合并相同部分，得到 3 个部位：1～3。部位 1 为石油醚冲下部分。部位 2 为石油醚∶丙酮 9∶1 部分，该部分有大量结晶析出，经纯化后，TLC 检测为谷甾醇 (15)。部位 3 (9 g) 为石油醚∶丙酮 8∶2 部分，14 g 粗硅胶拌样后，中压柱层析，经反复纯化后得化合物 13 (12 mg) 和 14 (24 mg)。

样品 B 用 350 g 粗硅胶 (80～100 目) 拌样，1.5 kg 硅胶 (200～300 目) 硅胶柱层析，氯仿∶丙酮 (1∶0→6∶4) 梯度洗脱，TLC 检测合并相同部分，得到 6 个部分：部位 I - VI。部位 I 和 II 为氯仿，氯仿∶丙酮 20∶1 冲下部分。部位 III (氯仿∶丙酮 10∶1 部分，5 g)，9 g 粗硅胶拌样后，中压柱层析，石油醚∶丙酮 (8∶2) 洗脱，经反复纯化，得化合物 3 (34 mg)，10 (625 mg)，11 (9 mg)，12 (11 mg)。部位 IV (氯仿∶丙酮 8∶2 部分和 7∶3 前段，11.25 g)，17 g 粗硅胶拌样后，250 g 硅胶柱层析，氯仿∶甲醇 (20∶1) 洗脱，经反复纯化后，得化合物 2 (38 mg)。部位 V (氯仿∶丙酮 7∶3 后段，8.5 g)，13 g 粗硅胶拌样后，250 g 硅胶柱层析，氯仿∶甲醇 (10∶1) 洗脱，经反复纯化后，得化合物 1 (372 mg)，8 (202 mg)，9 (12 mg)。部位 VI (氯仿∶丙酮 6∶4 部分，15 g) 中得沉淀 5 g，除去沉淀经中压柱层析，氯仿∶甲醇 9∶1 洗脱得化合物 4 (19 mg)，5 (225 mg)，6 (392 mg)，7 (391 mg)。

1.4 **理化数据和化合物表征**

Asebotoxin-III (1) **白色固体**；$C_{22}H_{34}O_7$；^1H NMR (500 MHz, C_5D_5N)：2.97 (1H, s, H-1), 4.17 (1H, d, J=2.5 Hz, H-2), 3.23 (1H, d, J=2.5 Hz, H-3), 4.03 (1H, d, J=8.8 Hz, H-6), 2.45 (1H, d, J=3.9 Hz, H-7α), 2.57 (1H, dd, J=3.9, 13.7 Hz, H-7β), 1.96 (1H, overlap, H-9), 2.00 (2H, m, H_2-11), 1.64 (2H, m, H_2-12), 2.42 (1H, overlap, H-13), 6.23 (1H, s, H-14), 2.22 (1H, d, J=14.8 Hz, H-15a), 2.10 (1H, d, J=14.8 Hz, H-15b), 1.45 (3H, s, 17-CH_3), 1.55 (3H, s, 18-CH_3), 1.31 (3H, s, 19-CH_3), 1.87 (3H, s, 20-CH_3), 1.45 (3H, d, J=6.9 Hz, 1′-CH_3), 4.75 (1H, d, J=6.9 Hz, H-2′)；^{13}C NMR (125 MHz, C_5D_5N)：54.2 (d, C-1), 60.7 (d, C-2), 64.2 (d, C-3), 47.9 (s, C-4), 79.8 (s, C-5), 73.2 (d, C-6), 43.9 (t, C-7), 50.8 (s, C-8), 55.4 (d, C-9), 77.3 (s, C-10), 22.2 (t, C-11), 27.1 (t, C-12), 55.3 (d, C-13), 82.0 (d, C-14), 60.1 (t, C-15), 78.7 (s, C-16), 23.7 (q, C-17), 20.5 (q, C-18), 21.2 (q, C-19), 30.6 (q, C-20), 174.9 (s, C-1′), 68.2 (d, C-2′), 21.5 (q, 3′-CH_3), 3.58 (s, 6-OH), 6.13 (s, 20-OH)；ESI-MS *m z*：463 ($[M+Na]^+$, 100), 437 (10).

Grayanotoxin-XVIII (2) **白色固体**；$C_{20}H_{32}O_4$；^1H NMR (500 MHz, CD_3COCD_3)：1.13 (3H, s, 17-CH_3), 1.32 (3H, s, 18-CH_3), 0.97 (3H, s, 19-CH_3), 3.79 (1H, t, J=7.6 Hz, H-3), 3.93 (1H, d, J=7.6 Hz, H-6), 3.59 (1H, dt, J=2.0, 7.1 Hz), 3.52 (1H, br s), 3.35 (1H, m), 2.98 (1H, t, J=9.6 Hz), 2.53 (1H, m), 2.42 (1H, m), 4.89 (1H, s, H-20a), 4.99 (1H, s, H-20b)；^{13}C NMR (125 MHz, CD_3COCD_3)：44.2 (d, C-1), 39.3 (t, C-2), 81.7 (d, C-3), 46.3 (s, C-4), 83.4 (s, C-5), 71.0 (d, C-6), 44.6 (t, C-7), 50.8 (s, C-8), 53.6 (d, C-9), 153.1 (s, C-10), 24.1 (t, C-11), 26.0 (t, C-12), 47.9 (d, C-13), 36.0 (t, C-14), 62.7 (t, C-15), 80.1 (s, C-16), 24.0 (q, 17-CH_3), 19.0 (q, 18-CH_3), 25.3 (q, 19-CH_3), 112.4 (t, C-20)；FAB^+-MS *m z*：337 ($[M+H]^+$, 20), 283 (100).

Leucothol A (3) **白色固体**；$C_{20}H_{30}O_3$；^1H NMR (C_5D_5N, 500 MHz)：1.16，1.45，1.51 (each 3H，s)，4.15 (1H，br s)，4.92 (1H，br s，H-20a)，5.10 (1H，br s，H-20b)；^{13}C NMR (C_5D_5N，125 MHz)：21.8 (t)，22.3 (q)，24.6 (q)，24.9 (t)，25.3 (q)，32.6 (t)，36.3 (t)，39.5 (t)，43.4 (d)，46.1 (s)，48.5 (d)，49.6 (d)，50.0 (d)，50.2 (s)，55.6 (t)，77.3 (s，C-16)，78.6 (d，C-3)，105.5 (t，C-20)，152.6 (s，C-10)，214.9 (s，C-5)；EI-MS *m z*：318 ([M]$^+$，49)，300 (85)，285 (22)，272 (12)，267 (21)，257 (63)，239 (45)，227 (80)，211 (83)，199 (54)，185 (50)，171 (40)，157 (78)，145 (72)，131 (56)，117 (50)，105 (77)，91 (100)，79 (45)．

ProA-4 (4) **白色固体**；$C_{30}H_{24}O_{12}$；^1H NMR (C_5D_5N，400 MHz) unit a：4.71 (1H，br s，H-3)，4.77 (1H，d，*J* = 3.3 Hz，H-4)，6.71 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-6)，6.51 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-8)，8.07 (1H，d，*J* = 1.8 Hz，H-2′)，7.63 (1H，d，*J* = 8.3 Hz，H-5′)，7.25 (1H，dd，*J* = 1.8，8.3 Hz，H-6′)；unit b：5.32 (1H，br s，H-2)，5.28 (1H，m，H-3)，3.41 (2H，m，H-4)，6.57 (1H，s，H-6)，8.03 (1H，s，H-2′)，7.60 (1H，d，*J* = 8.3 Hz，H-5′)，7.25 (1H，dd，*J* = 1.8，8.3 Hz，H-6′)；^{13}C NMR (C_5D_5N，100 MHz) unit a：104.6 (s，C-2)，66.4 (d，C-3)，29.4 (d，C-4)，152.2 (s，C-5)，98.4 (d，C-6)，154.7 (s，C-7)，96.4 (d，C-8)，156.8 (s，C-9)，102.7 (s，C-10)，132.6 (s，C-1′)，116.0 (d，C-2′)，146.6 (s，C-3′)，147.7 (s，C-4′)，116.2 (d，C-5′)，119.5 (d，C-6′)；unit b：81.7 (d，C-2)，67.5 (d，C-3)，30.5 (t，C-4)，152.3 (s，C-5)，96.6 (d，C-6)，157.6 (s，C-7)，107.2 (s，C-8)，158.8 (s，C-9)，102.7 (s，C-10)，131.1 (s，C-1′)，116.5 (d，C-2′)，147.0 (s，C-3′)，147.3 (s，C-4′)，116.7 (d，C-5′)，120.4 (d，C-6′)；FAB$^+$-MS *m z*：577 ([M + H]$^+$，25)，543 (3)，448 (5)，419 (7)，356 (6)，299 (14)，282 (12)，264 (17)，207 (86)，172 (43)，115 (50)．

槲皮素-3-O-β-半乳吡喃糖苷 (5) **黄色固体**；$C_{21}H_{20}O_{12}$；^1H NMR (C_5D_5N，400 MHz)：6.63 (1H，d，*J* = 1.6 Hz，H-6)，6.68 (1H，d，*J* = 1.6 Hz，H-8)，8.44 (1H，d，*J* = 1.9 Hz，H-2′)，7.25 (1H，d，*J* = 8.4 Hz，H-5′)，8.09 (1H，dd，*J* = 1.9，8.4 Hz，H-6′)，6.02 (1H，d，*J* = 7.7 Hz，H-1″)，4.79-4.13 (5H，m，H-2″-H-6″)；^{13}C NMR (C_5D_5N，100 MHz)：158.0 (s，C-2)，135.6 (s，C-3)，178.9 (s，C-4)，162.8 (s，C-5)，99.9 (d，C-6)，166.0 (s，C-7)，94.6 (d，C-8)，157.7 (s，C-9)，105.3 (s，C-10)，122.4 (s，C-1′)，116.3 (d，C-2′)，146.8 (s，C-3′)，150.8 (s，C-4′)，118.0 (d，C-5′)，122.8 (d，C-6′)，105.6 (d，C-1″)，73.5 (d，C-2″)，75.5 (d，C-3″)，69.9 (d，C-4″)，77.7 (d，C-5″)，62.0 (t，C-6″)；FAB$^-$-MS：*m z*：463 ([M-H]$^+$，100)，300 (25)．

槲皮素-3-O-α-阿拉伯呋喃糖苷 (6) **黄色固体**；$C_{20}H_{18}O_{11}$；^1H NMR (C_5D_5N，400 MHz)：6.47 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-6)，6.69 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-8)，8.26 (1H，d，*J* = 2.0 Hz，H-2′)，7.32 (1H，d，*J* = 8.4 Hz，H-5′)，7.95 (1H，dd，*J* = 2.0，8.4 Hz，H-6′)，5.19 (1H，d，*J* = 2.8 Hz，H-1″)，3.88-4.86 (4H，m，H-2″-H-5″)；^{13}C NMR (C_5D_5N，100 MHz)：157.8 (s，C-2)，134.8 (s，C-3)，179.3 (s，C-4)，162.9 (s，C-5)，99.8 (d，C-6)，166.0 (s，C-7)，94.6 (d，C-8)，158.1 (s，C-9)，105.3 (s，C-10)，122.5 (s，C-1′)，117.2 (d，C-2′)，147.2 (s，C-3′)，150.7 (s，C-4′)，116.7 (d，C-5′)，122.4 (d，C-6′)，109.9 (d，C-1″)，83.5 (d，C-2″)，79.0 (d，C-3″)，88.7 (d，C-4″)，62.6 (t，C-5″)；FAB$^-$-MS *m z*：433 ([M-H]$^+$，100)，301 (40)．

槲皮素鼠-3-O-α-鼠李吡喃糖苷 (7) **黄色固体**；$C_{21}H_{20}O_{11}$；^1H NMR (C_5D_5N，500 MHz)：6.65 (1H，d，*J* = 1.8 Hz，H-6)，6.70 (1H，d，*J* = 1.8 Hz，H-8)，7.31 (1H，d，*J* = 8.2 Hz，H-5′)，7.70 (1H，dd，*J* = 1.8，8.2 Hz，H-6′)，8.02 (1H，d，*J* = 1.8 Hz，H-2′)，5.08 (1H，d，*J* = 1.7 Hz，H-1″)，4.66-1.99 (4H，m，H-2″-H-5″)，1.45 (3H，dd，*J* = 2.0 Hz，H-6″)；^{13}C NMR (C_5D_5N，125 MHz)：157.8 (s，C-2)，136.1 (s，C-3)，179.2 (s，C-4)，163.0 (s，C-5)，99.8 (d，C-6)，165.9 (s，C-7)，94.6 (d，C-8)，158.3 (s，C-9)，105.5 (s，C-10)，122.3 (s，C-1′)，116.6 (d，C-2′)，147.4 (s，C-3′)，150.6

(s, C-4′), 117.2 (d, C-5′), 122.4 (d, C-6′), 104.2 (d, C-1″), 72.2 (d, C-2″), 72.7 (d, C-3″), 73.4 (d, C-4″), 72.1 (d, C-5″), 18.5 (q, C-6″); FAB^--MS m z: 447 ($[M-H]^+$, 100), 301 (30).

山奈酚-3-O-α-鼠李吡喃糖苷 (8) **黄色固体**; $C_{21}H_{20}O_{10}$; ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): 6.27 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-6), 6.48 (1H, d, *J* = 2.1 Hz, H-8), 7.03 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3′, H-5′), 7.86 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2′, H-6′), 5.56 (1H, s, H-1″), 4.07-2.06 (3H, m, H-2″-H-5″), 0.91 (3H, d, *J* = 5.8 Hz, H-6″); ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD): 157.9 (s, C-2), 135.7 (s, C-3), 179.2 (s, C-4), 163.1 (s, C-5), 99.5 (d, C-6), 164.9 (s, C-7), 94.5 (d, C-8), 160.8 (s, C-9), 105.7 (s, C-10), 122.4 (s, C-1′), 131.6 (d, C-2′, C-6′), 116.2 (d, C-3′, C-5′), 158.4 (s, C-4′), 105.7 (d, C-1″), 71.4 (d, C-2″), 72.1 (d, C-3″), 72.9 (d, C-4″), 71.3 (d, C-5″), 17.7 (q, C-6″); FAB^--MS m z: 431 ($[M-H]^+$, 100), 382 (12).

2, 4-Bis (4-hydroxyphengl) 1, 3-cyclobutane dicarboxglic aicd (9) **白色固体**; $C_{18}H_{16}O_6$; ^1H NMR (500 MHz, C_5D_5N): 7.69 (4H, d, *J* = 6.8 Hz, H-5, H-9, H-14, H-18), 7.19 (4H, d, *J* = 10.8 Hz, H-6, H-8, H-15, H-17), 4.97 (2H, dd, *J* = 7.3, 10.2 Hz, H-3, H-12), 4.49 (2H, dd, *J* = 7.4, 10.2 Hz, H-2, H-11); ^{13}C NMR (125 MHz, C_5D_5N): 175.2 (s, C-1, C-10), 48.8 (d, C-2, C-11), 42.2 (d, C-3, C-12), 131.5 (s, C-4, C-13), 129.9 (d, C-5, C-9, C-14, C-18), 116.2 (d, C-6, C-8, C-15, C-17), 157.9 (s, C-7, C-16); FAB^+-MS m z: 329 ($[M+H]^+$, 36), 233 (26), 164 (100), 147 (40), 102 (18), 80 (80).

(*Z*)-**对羟基桂皮酸** (10) **浅黄色固体**; $C_9H_8O_3$; ^1H NMR (400 MHz, CD_3COCD_3): 7.30 (2H, d, *J* = 8.2 Hz, H-2, H-6), 6.92 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-3, H-5), 7.56 (1H, d, *J* = 11.6 Hz, H-7), 6.24 (1H, d, *J* = 11.6 Hz, H-8); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_3COCD_3): 127.0 (s, C-1), 130.9 (d, C-2, C-6), 116.6 (d, C-3, C-5), 160.5 (s, C-4), 145.7 (d, C-7), 115.6 (d, C-8), 168.5 (s, C-9); EI-MS *m z*: 164 ($[M]^+$, 100), 147 (47), 119 (34), 107 (17), 91 (32), 77 (7), 65 (20).

(*E*)-**对羟基桂皮酸** (11) **白色固体**; $C_7H_6O_3$; ^1H NMR (C_5D_5N, 400 MHz): 7.63 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-2, H-6), 7.18 (2H, d, *J* = 8.3 Hz, H-3, H-5), 8.09 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-7), 6.82 (1H, d, *J* = 15.6 Hz, H-8); ^{13}C NMR (C_5D_5N, 100 MHz): 126.6 (s, C-1), 129.9 (d, C-2, C-6), 116.0 (d, C-3, C-5), 161.2 (s, C-4), 144.6 (d, C-7), 117.2 (d, C-8), 169.7 (s, C-9); EI-MS *m z*: 164 ($[M]^+$, 100), 147 (26), 119 (16), 107 (13), 91 (46).

香草酸 (12) **白色固体**; $C_8H_8O_4$; ^1H NMR (CD_3COCD_3, 400 MHz): 3.89 (3H, s, 3-OCH_3), 6.90 (1H, d, *J* = 1.9 Hz, H-2), 7.55 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 7.58 (1H, dd, *J* = 1.9, 8.2 Hz, H-6); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3, 100 MHz): 122.8 (s, C-1), 113.4 (d, C-2), 148.0 (s, C-3), 152.0 (s, C-4), 115.6 (d, C-5), 124.8 (d, C-6), 167.5 (s, -COOH), 56.2 (q, 3-OCH_3); FAB^+-MS *m z*: 169 ($[M+H]^+$, 100).

2α, 3β-dihydroxyurs-5, 12-dien-28-oic acid (13) **白色粉末**; $C_{30}H_{46}O_4$; ^1H NMR (C_5D_5N, 400 MHz): 3.60 (1H, br s, H-2β), 3.39 (1H, br d, *J* = 9.4 Hz, H-3α), 4.07 (1H, t, *J* = 9.7 Hz, H-5), 5.47 (1H, br s, H-12), 2.63 (1H, d, *J* = 11.3 Hz, H-18), 1.22, 1.21, 1.19, 1.00, 0.98, 0.96 (each 3H, s, 6×CH_3), 1.06 (3H, d, *J* = 8.4 Hz, 29-CH_3); ^{13}C NMR (C_5D_5N, 100 MHz): 48.2 (t, C-1), 68.7 (d, C-2), 83.9 (d, C-3), 39.9 (s, C-4), 139.4 (s, C-5), 125.6 (d, C-6), 33.6 (t, C-7), 39.5 (s, C-8), 48.2 (d, C-9), 39.6 (s, C-10), 25.0 (t, C-11), 122.5 (d, C-12), 144.9 (s, C-13), 44.0 (s, C-14), 28.7 (t, C-15), 26.2 (t, C-16), 48.1 (s, C-17), 56.0 (d, C-18), 40.1 (d, C-19), 39.9 (d, C-20), 31.1 (t, C-21), 37.5 (t, C-22), 29.4 (q, C-23), 17.6 (q, C-24), 17.5 (q, C-25), 18.9 (q, C-26), 23.8 (q, C-27), 180.2 (s, C-28), 17.0 (q, C-29), 21.4 (q, C-30); FAB^+-MS *m z*: 471 ($[M+H]^+$, 30), 437 (32), 409 (65), 248 (100), 203 (70), 133 (65).

2α，3β，23-trihydroxyurs-12-en-28-oic acid (14)　**白色粉末**；$C_{30}H_{48}O_5$；^{1}H NMR (C_5D_5N，400 MHz)：3.83 (1H，br s，H-2β)，3.70 (1H，m，H-3α)，5.23 (1H，br s，H-12)，2.19 (1H，d，*J* = 11.9 Hz，H-18)，3.51 (1H，d，*J* = 11.2 Hz，H-23a)，3.26 (1H，d，*J* = 11.2 Hz，H-23b)，1.13，1.03，0.96，0.89，0.84，0.81，0.70 (each 3H，s，7×CH_3)；^{13}C NMR (C_5D_5N，100 MHz)：47.6 (t，C-1)，69.7 (d，C-2)，78.2 (d，C-3)，44.1 (s，C-4)，48.1 (d，C-5)，19.1 (t，C-6)，33.6 (t，C-7)，40.8 (s，C-8)，48.0 (d，C-9)，39.0 (s，C-10)，24.5 (t，C-11)，126.7 (d，C-12)，139.8 (s，C-13)，43.4 (s，C-14)，29.1 (t，C-15)，25.3 (t，C-16)，48.4 (s，C-17)，54.3 (d，C-18)，40.4 (d，C-19)，40.4 (d，C-20)，31.8 (t，C-21)，38.1 (t，C-22)，66.3 (t，C-23)，13.9 (q，C-24)，17.7 (q，C-25)，17.7 (q，C-26)，24.1 (q，C-27)，181.7 (s，C-28)，17.8 (q，C-29)，21.6 (q，C-30)；FAB$^+$-MS *m z*：471 ([M+H]$^+$，25)，543 (3)，448 (5)，419 (7)，356 (6)，299 (14)，282 (12)，264 (17)，207 (86)，172 (43)，115 (50)．

β-sitosterol (15)　$C_{29}H_{50}O$；**无色针晶**；EI-MS *m z*：414 ([M]$^+$，100)，396 (66)；**在** TLC **上多种溶剂系统展开时化合物** 15 **均与 β-谷甾醇标准品** Rf **值一致。**

〔参　考　文　献〕

云南省药物研究所，1990．**云南中药志（第 1 卷）**[M]．**昆明：云南科技出版社**，357

邓旭明，2002．**五种药用植物的化学成分研究** [D]．**中科院昆明植物所博士学位论文**，45

江苏新医学院，1985．**中药大辞典** [M]．**上海：上海科学技术出版社**，1386

纳智，2001．**锡叶藤及四种香茶菜属植物的化学成分研究** [D]．**中科院昆明植物所博士学位论文**，43

陈冀胜，1987．**中国有毒植物** [M]．**北京：科学出版社**，216—233

郭晓庄，1988．**有毒中草药大辞典** [M]．**天津：天津科技翻译出版社**，325—326

Balde AM，Pieters LA，Gergely A，*et al*，1991．A-type proanthocyanidins from stem-bark of *Pavetta owariensis* [J]．*Phytochemistry*，30 (1)：337—342

Koshino H，Terada SI，Yoshihara T，*et al*，1988．Three phenolic acid derivatives from stromata of *Epichloe typhina* on *Phleum pratense* [J]．*Phytochemistry*，27 (5)：1333—1338

Markham KR，Ternai B，Stanley R，*et al*，1978．Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III：Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivative [J]．*Tetrahedron*，34 (9)：1389—1397

Mahato SB，Kundu AP，1994．Anti-inflammatory triterpene saponins of *Pithecellobium dulce*：Characterization of an echinocystic acid bisdesmoside [J]．*Phytochemistry*，37 (5)：1425—1427

Numata A，Takahashi C，Miyamoto T，*et al*，1990．New triterpenes from a Chinese medicine，goreishi [J]．*Chem Pharm Bull*，38 (4)：942—944

Ohta T，Hikino H，1979．Carbon-13 NMR spectra of erieaceous toxins [J]．*Organic Magnetic Resonance*，12 (8)：445—449

Sakakibara J，Shirai N，Kaiya T，*et al*，1979．Grayanotoxin-XVIII and grayanoside B，a new a-nor-b-homo-ent-kaurene and its glucoside from *Leucothoe grayana* [J]．*Phytochemistry*，18 (1)：135—137

Sakakibara J，Shirai N，Kaiya T，1981．Diterpene glycosides from *Pieris japonica* [J]．*Phytochemistry*，20 (7)：1744—1745

Scott KN，1972．Carbon-13 nuclear magnetic resonance of biologically important aromatic acids．I．Chemical shifts of benzoic acid and derivatives [J]．*J Am Chem Soc*，94 (24)：8564—8568

Wang T (**王涛**)，Yang J (**杨嘉**)，Li H (**李宏**)，*et al*，1997．Isolation and structure elucidation of craibiodendronin A [J]．*Acta Bot Sin* (**植物学报**)，39 (1)：82—84

Xu BA (**许宝安**)，Su H (**舒晔**)，Zhang MZ (**张明哲**)，1996．Flavonoids from *Craibiodendron yunnanense* [J]．*Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis* (**北京大学学报**)，32 (6)：700—702